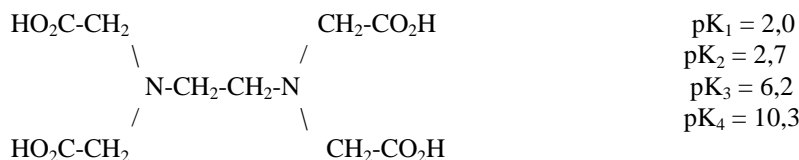


CINETIQUE DE FORMATION D'UN COMPLEXE SUIVIE PAR SPECTROPHOTOMETRIE

I - PRINCIPE

On désire étudier la cinétique de la réaction $\text{Cr}^{3+} + \text{E.D.T.A.} \rightarrow \text{complexe violet}$ par spectrophotométrie.

L'acide éthylène diamine-tétracétique ou E.D.T.A. , représenté par H_4Y , est un tétracide:



On admet que la loi de vitesse est de la forme:

$$v = k [\text{Cr}^{3+}] [\text{E.D.T.A.}] [\text{H}_3\text{O}^+]^p$$

On se propose de vérifier l'ordre par rapport à Cr^{3+} et de déterminer p.

Quand on opère avec un excès d' E.D.T.A. et à pH constant, l'ordre apparent de la réaction est 1 (dégénérescence d'ordre).

Si A_0 , A , A_∞ désignent les absorbances à $t = 0$, t , $t \rightarrow \infty$:

$$k' = k [\text{E.D.T.A.}] [\text{H}_3\text{O}^+]^p$$

est la constante de vitesse apparente .

Etablir la relation :

$$\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A} = k't$$

II - EXPERIENCE

1 - Détermination de λ_{max}

Tracer le spectre d'absorption d'une solution préparée à l'avance, du complexe.

Tout au long du T.P. la cuve témoin contiendra de l'eau distillée. Repérer la longueur d'onde du maximum d'absorption ; dans toute la suite, on mesure les absorbances à cette longueur d'onde.

2 - Mesure de A_0

Mesurer l'absorbance du mélange : 19 ml d'eau distillée + 1 ml de Cr^{3+} 0,06 mol.L⁻¹

3 - Mesure de A_∞

Utiliser les solutions préparées 24 h à l'avance.

Mesurer l'absorbance A_∞ pour chaque pH : 5,0 ; 5,3 ; 5,5 .

4 - Mesures de $A = f(t)$ à $\text{pH} = 5,0$; $\text{pH} = 5,3$; $\text{pH} = 5,5$.

Cette manipulation demande une parfaite organisation pour mener ensemble les trois expériences en les décalant dans le temps.

Dans trois béchers B_1, B_2, B_3 verser 19 ml d'E.D.T.A. $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de pH connu ($B_1 : \text{pH} = 5,0$; $B_2 : \text{pH} = 5,3$; $B_3 : \text{pH} = 5,5$) .

- à $t = 0$ ajouter 1 ml de Cr^{3+} $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ dans B_1 , déclencher le chronomètre, agiter.
Remplir une cuve de cette solution et la placer sur le porte-cuves.
- à $t = 2 \text{ min}$ ajouter 1 ml de Cr^{3+} $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ dans B_2 , agiter .
Remplir une autre cuve de cette solution et la placer sur le porte-cuves.
- à $t = 4 \text{ min}$ ajouter 1 ml de Cr^{3+} $0,06 \text{ mol.L}^{-1}$ dans B_3 , agiter .
Remplir la dernière cuve de cette solution et la placer sur le porte-cuves.

Mesurer les absorbances A_1, A_2, A_3 des trois solutions toutes les 6 minutes pendant 36 minutes.
(à $t = 6 \text{ min}$ mesurer A_1 , à $t = 8 \text{ min}$ mesurer A_2 , à $t = 10 \text{ min}$ mesurer A_3 , à $t = 12 \text{ min}$ mesurer A_1 etc ...)

Placer dans un tableau $\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A}$ en fonction de t .

III - RESULTATS

Pour chaque série de mesures tracer $\ln \frac{A_\infty - A_0}{A_\infty - A} = f(t)$ En déduire k'_i .

Déterminer p .

IV - INTERPRETATION

Dans le mécanisme réactionnel, on considère que les échanges acido-basiques entre les différentes formes de l'EDTA sont très rapides. Une étape élémentaire bimoléculaire apparaît comme l'étape cinétiquement déterminante. Elle met en jeu l'ion Cr^{3+} et l'une des formes acido-basiques de l'EDTA.

Quelle est la forme majoritaire de l'EDTA pour un pH voisin de 5 ?

Quelle est la forme de l'EDTA intervenant dans l'étape cinétiquement déterminante ?

Déterminer la constante de vitesse de l'étape cinétiquement déterminante.